

Chem. Ber. 118, 4567–4577 (1985)

Erste 1,4-Dipolare Cycloadditionen von 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olaten an 1,2,4-Triazolin-3,5-dione

Hans Gotthardt und Karl-Heinz Schenk*

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 1. Februar 1985

Die Synthese einiger neuer Vertreter der Pyrimidinium-4-olate vom Typ **3** und **7** aus den Amidinen **2** bzw. **6** und Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylestern) **1** wird beschrieben. Mit den 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen **4** reagieren die in 5-Stellung substituierten Vertreter **3** oder **7** bereits bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu den stabilen Primäraddukten **5** bzw. **8** als Ergebnis einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition, während die in 5-Position unsubstituierten Betaine **3i, j** mit **4** die neuen Betaine **9a, b** liefern.

First 1,4-Dipolar Cycloaddition Reactions of 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olates to 1,2,4-Triazoline-3,5-diones

The synthesis of some novel representatives of the pyrimidinium-4-olates of type **3** and **7**, prepared from amidines **2** or **6** and bis(2,4,6-trichlorophenyl) malonates **1**, is described. The representatives **3** or **7**, which are substituted at the 5-position, react with the 1,2,4-triazoline-3,5-diones **4** even at room temperature to produce high yields of stable primary adducts **5** or **8**, respectively, as a result of a 1,4-dipolar cycloaddition reaction, whereas the betaines **3i, j**, which are unsubstituted at the 5-position, react with **4** to give the new betaines **9a, b**.

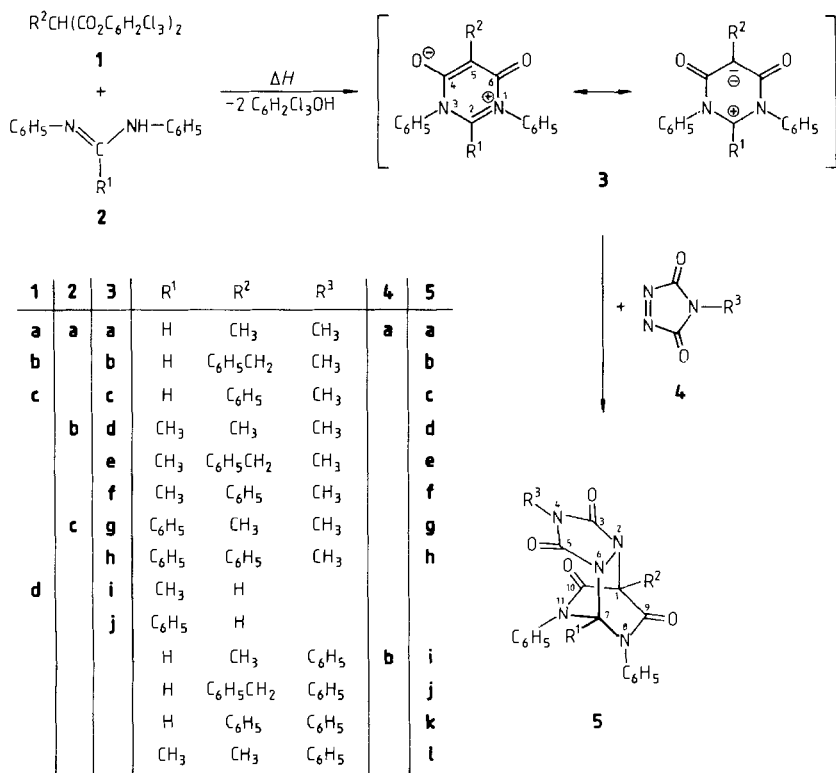
Neben der synthetisch wertvollen Diels-Alder-Reaktion und der 1,3-Dipolaren Cycloaddition verdient auch die 1,4-Dipolare Cycloaddition stärkere Beachtung. So sind beispielsweise die 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate vom Typ **3** potentielle 1,4-Dipole, die mit elektronenarmen CC-Mehrfachbindungen 1,4-Dipolare Cycloadditionen mit normalem Elektronenbedarf eingehen¹⁻⁷. Jüngst wurde auch die 1,4-Dipolare Cycloaddition mit *inversum* Elektronenbedarf am Beispiel der 4-Oxo-4H-benzothiazolo[3,2-a]pyrimidin-1-ium-2-olate realisiert⁷. Photochemisch und thermisch erzeugter molekularer Singulett-Sauerstoff reagiert ebenfalls mit **3** nach dem Schema der [4 + 2]-Cycloaddition zu stabilen Endperoxiden⁸. Dagegen wurden 1,4-Dipolare Cycloadditionen von Pyrimidinium-olaten **3** an NN-Doppelbindungen bis jetzt noch nicht untersucht¹.

Wir berichten über die Synthese einiger neuer Vertreter der Pyrimidinium-olate vom Typ **3** und **7** sowie über deren erste 1,4-Dipolare Cycloadditionen an die NN-Doppelbindung von 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen.

1. Synthese der 3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate **3**

Die Darstellung der in 5-Position unsubstituierten Pyrimidinium-olate **3i, j** gelang bisher nur durch Reaktion der entsprechenden Amidine **2b, c** mit Kohlenstoffdioxid⁴. Dieses Verfahren ist jedoch wegen der apparativ etwas aufwendigen Be-

reitung von Kohlendioxid⁹⁾ durch Dehydratisierung von Malonsäure mit Phosphor(V)-oxid und der niedrigen Ausbeute von nur 10–20% problematisch. Auch die bekannte Methode¹⁰⁾, durch Erhitzen äquimolarer Mengen **2b** oder **c** mit dem reaktiven Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester) (**1d**) auf 160°C, führt in diesen Fällen nicht zum gewünschten Erfolg. Dagegen ist **3i, j** in guten Ausbeuten bequem zugänglich, wenn man in Abänderung zu dieser Methode eine dünne Schicht aus **1d** und **2b** oder **c** nicht unter Normaldruck, sondern im Vakuum wenige min auf 170 bzw. 200°C erhitzt, wobei das freigesetzte 2,4,6-Trichlorphenol aus der Reaktionsschicht sehr rasch abdestilliert. Die erzielbaren Ausbeuten sind dabei sehr abhängig von der Reaktionstemperatur; die Angaben im Experimentellen Teil entsprechen optimalen Bedingungen.



Die neuen monocyclischen Pyrimidinium-olate **3a, c, d, g** sind dagegen nach Lit.³⁾ durch Arbeiten bei Normaldruck aus den Amidinen **2a–c** und den entsprechenden Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylestern) **1** mit 98–71% Ausbeute erhältlich. Analog setzen sich auch die cyclischen Amidine **6a, b** mit **1a** zu den neuen bicyclischen Pyrimidin-Betainen **7a, b** (80 bzw. 81%) um.

Der polare Betaincharakter der mesoionischen Vertreter **3** und **7** zeigt sich in der geringen Löslichkeit in unpolaren Solvenzien und in den hohen Zersetzungspunkten. Als gemeinsames Merkmal bieten die IR-Spektren von **3** und **7** intensive Carbonylstreckschwingungen bei $1677-1640\text{ cm}^{-1}$, und bei der Elektronenstoßanregung im Massenspektrometer treten außer den korrekten Molekül-Ionen in der Regel noch Fragment-Ionen für $\text{R}^2\text{C}_3\text{O}_2^+$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}^+$ ($m/z = 119$) auf. Auch die übrigen spektroskopischen Daten sind mit den skizzierten Betain-Konstitutionen in Einklang (s. Exp. Teil).

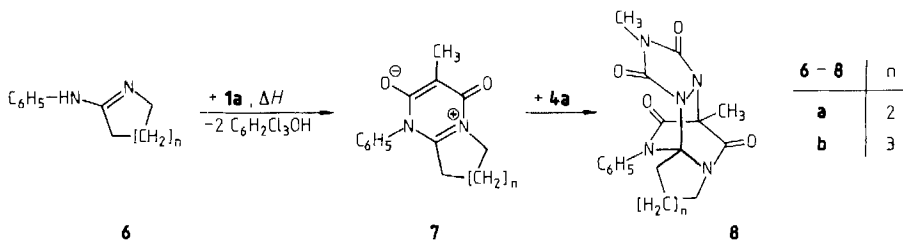
2. 1,4-Dipolare Cycloadditionen der Pyrimidinium-olate **3** und **7** an 1,2,4-Triazolin-3,5-dione **4**

Die Pyrimidinium-olate vom Typ **3** und **7** enthalten in 2,5-Stellung einen maskierten 1,4-Dipol, der zur 1,4-Dipolaren Cycloaddition auch an NN-Doppelbindungssysteme befähigt sein sollte. Solche Cycloadditionen wurden jedoch nach unserem Wissen bisher noch nicht beschrieben.

Tatsächlich vereinigt sich **3a** mit dem 1,2,4-Triazolin-3,5-dion **4a** bereits bei Raumtemperatur nach 3stündigem Rühren in Essigester in 94proz. Ausbeute zum kristallisierten, farblosen 1:1-Addukt **5a**, dessen Konstitution aus den spektroskopischen Daten folgt.

So spaltet **5a** im Massenspektrometer **4a** bzw. Phenylisocyanat ab, wie die Fragment-Ionen bei $m/z = 278$ ($\mathbf{3a}^+$), 272 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$) und 119 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}^+$) belegen. Im IR-Spektrum von **5a** liegt neben einer schwachen Carbonylstreckschwingung bei 1786 noch eine intensive bei 1729 cm^{-1} , und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt außer den zehn aromatischen Protonen noch zwei Methyl-Singulets bei $\delta = 2.16$ und 3.13 sowie das 7-H wegen der benachbarten Stickstoffatome und der magnetischen Anisotropie der Phenylgruppen als Singulett nach 6.97 tieffeldverschoben. Weitere Strukturinformationen bietet das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, das insbesondere die Brückenkopf-Kohlenstoffatome C-1 und C-7 bei $\delta = 69.97$ als Quartett ($^2J_{\text{CH}} = 5.27\text{ Hz}$) bzw. 81.97 als Dublett ($^1J_{\text{CH}} = 172.9\text{ Hz}$) aufweist.

Analog setzen sich die Pyrimidinium-olate **3b-h** mit dem 1,2,4-Triazolin-3,5-dion **4a** in 98-65proz. Ausbeute zu den *N*-Methyl-substituierten Cycloaddukten **5b-h** um, während **3a-d** mit **4b** die in 4-Stellung mit Phenyl substituierten Vertreter **5i-l** (96-81%) ergeben. Auch in diesen Fällen sind die spektroskopischen Daten mit den Konstitutionen **5b-l** in Einklang (s. Exp. Teil).

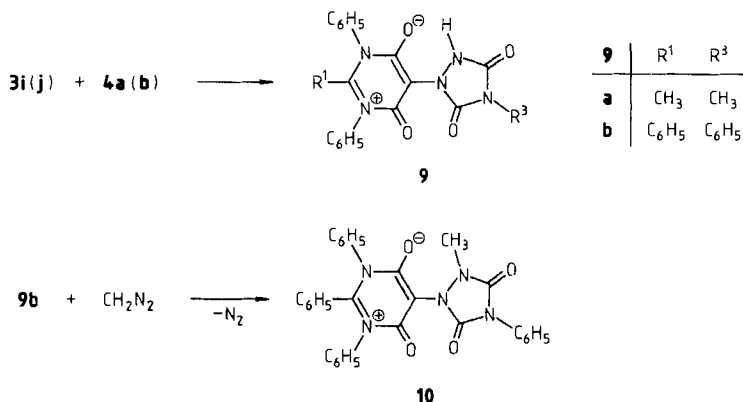


Die bicyclischen Pyrimidinium-olate **7a, b** vereinigen sich ebenfalls mit **4a** zu stabilen tetracyclischen Primäraddukten **8a, b** (87-86%), deren skizzierte Konstitutionen analog aus den spektroskopischen Daten ableitbar sind. Als Beson-

derheit zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8b** unter anderem die NCH_2 -Gruppe als zwei separierte Multipletts bei $\delta = 2.53 - 3.40$ und $4.18 - 4.50$, während in **8a** diese Gruppierung als ein Multiplett bei $\delta = 3.48 - 3.75$ erscheint.

3. Reaktion von **3i, j** mit **4**

Verliefen die im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Umsetzungen von **3** mit **4** nach dem Schema der 1,4-Dipolaren Cycloaddition zu Primäraddukten vom Typ **5**, so nehmen die Reaktionen der in 5-Stellung unsubstituierten Pyrimidinium-olate **3i, j** mit **4** überraschend einen andersartigen Verlauf. In diesem Fall reagiert **3i** mit **4a** in 87% Ausbeute zu dem neuen Pyrimidinium-olat **9a** als Ergebnis einer elektrophilen Substitution in 5-Stellung. Auch **3j** setzt sich mit **4b** in glatter Reaktion zu **9b** (97%) um. Eine analoge Substitution in 3-Position wurde bei der Reaktion von 1-Methyl-4-oxo-4*H*-pyrido[1,2-*a*]pyrimidin-1-ium-2-olat mit Azodicarbonsäure-diethylester in siedendem Chlorbenzol beobachtet²⁾.



Im IR-Spektrum bietet **9a** die für Betaine vom Typ **3** charakteristische Lage der Carbonylstreckschwingung bei 1645 cm^{-1} , und das Massenspektrum weist das korrekte Molekül-Ion bei $m/z = 391$ (2%) aus. Zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9a** außer dem mit D_2O austauschbaren NH-Singulett bei $\delta = 10.45$ keine Besonderheit, so erscheinen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum neben weiteren mit Konstitution **9a** in Einklang stehenden Resonanzen interessanterweise drei Carbonylkohlenstoffatome bei $\delta = 154.27, 154.39$ und 157.91 , während der elektropositivierte Kohlenstoff C-2 nach $\delta = 162.92$ tieffeldverschoben ist. **9b** bietet ebenfalls nur drei Carbonyl-Resonanzen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum.

Diese Befunde sprechen entweder für eine rasche Rotation des Fünfrings um die N-C-5-Bindung im Rahmen der NMR-Zeitskala oder möglicherweise für eine orthogonale Anordnung beider Ringsysteme, da nur dann die beiden Carbonylkohlenstoffatome in 4- und 6-Stellung äquivalent erscheinen.

Der acide Charakter des NH-Protons in **9** folgt nicht nur aus der Tieffeldresonanz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, sondern auch aus der raschen Umsetzung von **9b** mit Diazomethan zu **10**. Daß dabei die Methylierung am Stickstoff und nicht am Sauerstoff stattfindet, belegt die Resonanzlage des Quartetts bei $\delta = 31.72$ im ^{13}C -

NMR-Spektrum von **10**. Auch **10** weist drei ^{13}C -Resonanzen bei $\delta = 152.44$, 152.76 und 158.76 auf, die den Carbonylkohlenstoffatomen C-3', C-5' bzw. C-4/C-6 entsprechen, und C-2 absorbiert als Multipllett bei $\delta = 162.17$.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir aufrichtig für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch der *Bayer AG* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrophotometer 397 und 1420. — ^1H -NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei 60 MHz registriert. — ^{13}C -NMR-Spektren: Gerät Varian FT 80 A, $\delta = 0$ für Tetramethylsilan. — Massenspektren (70 eV): Gerät Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: Modell 510 der Fa. Büchi, unkorrigiert.

3,6-Dihydro-6-oxo-1-pyrimidinium-4-olate **3** und **7**

Allgemeine Arbeitsweise: Zur Darstellung von **3i, j** löst man äquimolare Mengen Amidin **2** und Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester) $^{11)}$ (**1d**) in Chloroform, engt im 500-ml-Rundkolben im Rotavapor i. Vak. (Bad bis 75°C) ein und verteilt das zähflüssige Öl gleichmäßig über die Kolbeninnenfläche. Nach Abkühlen in Eiswasser wird der Kolben an einer Feststoff-Destillationsbrücke auf $0.01-0.001$ Torr evakuiert, dann vollständig in ein vorgeheiztes Ölbad $3-5$ min eingetaucht, wobei das freigesetzte 2,4,6-Trichlorphenol rasch abdestilliert. Der Rückstand wird nach Klärung mit Aktivkohle zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Im Falle der neuen Verbindungen **3a, c, d, g** und **7a, b** wird analog Lit. $^{10)}$ gearbeitet.

3,6-Dihydro-5-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (3a): Aus *N,N'*-Diphenylformamidin $^{12)}$ (**2a**) und Methylmalonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester) $^{11)}$ (**1a**) (20 min, 140°C) erhält man 71% blaßgelbe Prismen mit Zers.-P. $229-230^\circ\text{C}$ (aus Toluol/Dimethylformamid). — IR (KBr): 3070, 3055, 3045, 3015, 2980, 2905 (CH), 1669 (C=O), 1595, 1557 (C=C), 772, 751, 709, 697 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.01$ (s; 3H, CH_3), $7.15-7.65$ (m; 10H, 2 C_6H_5), 8.43 (s; 1H, 2-H). — MS (300°C): $m/z = 278$ (31%, M^+), 250 (58), 119 (30, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}^+$), 118 (23), 104 (36), 83 (69), 77 (100), 65 (11), 58 (20), 51 (26).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (278.3) Ber. C 73.37 H 5.07 N 10.07 Gef. C 73.21 H 5.10 N 10.07

3,6-Dihydro-6-oxo-1,3,5-triphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (3c): 2a $^{12)}$ und Phenylmalonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenylester) $^{11)}$ (**1c**) (20 min, 140°C) ergeben 97% blaßgelbe Prismen mit Zers.-P. $280-282^\circ\text{C}$ (aus Acetonitril). — IR (KBr): 3045 (CH), 1655 (C=O), 1587, 1562 (C=C), 765, 688 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.10-7.90$ (m; 15H, 3 C_6H_5), 8.47 (s; 1H, 2-H). — MS (300°C): $m/z = 340$ (100%, M^+), 313 (13), 312 (60), 311 (26), 261 (34), 193 (13), 181 (15), 180 (56), 145 (25), 120 (17), 119 (6, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}^+$), 118 (13), 117 (20), 105 (34), 94 (11), 93 (11), 91 (20), 78 (29), 77 (95), 65 (14), 63 (14), 51 (30).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (340.4) Ber. C 77.63 H 4.74 N 8.23 Gef. C 77.41 H 4.65 N 8.28

3,6-Dihydro-2,5-dimethyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (3d): Diphenylacetamidin $^{13)}$ (**2b**) und **1a $^{11)}$** (20 min, 160°C) liefern 98% farblose Prismen mit Zers.-P. $286-287^\circ\text{C}$ (aus Dioxan/Dimethylformamid). — IR (KBr): 3040, 2920 (CH), 1670 sh, 1654 (C=O), 1595 (C=C), 757, 698 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.00$ (s;

3H, CH₃), 2.06 (s; 3H, CH₃), 7.16–7.73 (m; 10H, 2C₆H₅). – MS (300°C): *m/z* = 292 (2%, M⁺), 145 (3), 89 (5), 88 (100), 87 (10), 58 (78), 57 (20), 45 (12), 44 (12), 43 (27).

C₁₈H₁₆N₂O₂ (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.83 H 5.48 N 9.70

3,6-Dihydro-5-methyl-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**3g**): Aus Diphenylbenzamidin¹⁴ (**2c**) und **1a**¹¹ (20 min, 155°C) erhält man 78% gelbe Nadeln mit Zers.-P. 291–292°C (aus Dioxan). – IR (KBr): 3050, 2910, 2850 (CH), 1678 sh, 1655 sh, 1640 (C=O), 1595 (C=C), 753, 711, 698 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.13 (s; 3H, CH₃), 7.03 (s; 5H, C₆H₅), 7.10–7.40 (m; 10H, 2C₆H₅). – MS (300°C): *m/z* = 354 (4%, M⁺), 326 (9), 181 (43), 88 (13), 77 (100), 58 (14), 51 (24), 50 (10).

C₂₃H₁₈N₂O₂ (354.4) Ber. C 77.95 H 5.12 N 7.90 Gef. C 77.85 H 5.04 N 7.81

3,6-Dihydro-2-methyl-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**3i**): **2b**¹³) und **1d**¹¹) (170°C) liefern 79% farblose Schuppen mit Zers.-P. 248–249°C (Lit.⁴) 71%, 260–261°C), die mit einem unabhängig bereiteten Präparat⁴) übereinstimmen (Misch.-Schmp., IR-, ¹H-NMR-Vergleich). – IR (KBr): 1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.88 (s; 3H, CH₃), 4.79 (s; 1H, 5-H), 7.53 (s; 10H, 2C₆H₅).

3,6-Dihydro-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**3j**): **2c**¹⁴) und **1d**¹¹) (200°C) ergeben 65% blaßgelbe Prismen mit Zers.-P. 255–257°C (Lit.⁴) 76%, 255–257°C), übereinstimmend mit einem authent. Präparat⁴) (Misch.-Schmp., IR-, ¹H-NMR-Vergleich). – IR (KBr): 1692, 1663 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.97 (s; 1H, 5-H), 6.81–7.58 (m; 15H, 3C₆H₅).

1,4,6,7,8,9-Hexahydro-3-methyl-4-oxo-1-phenylpyrido[1,2-a]pyrimidin-5-ium-2-olat (**7a**): Aus 2-Anilino-3,4,5,6-tetrahydropyridin¹⁵) (**6a**) und **1a**¹¹) (20 min, 160°C) erhält man 80% farblose Nadeln mit Zers.-P. 244.5–246°C (aus Toluol/Dimethylformamid). – IR (KBr): 3055, 3035, 2955, 2930, 2915, 2883 (CH), 1650 (C=O), 1595 (C=C), 777, 750, 725, 698 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60–2.17 (m; 4H, 2CH₂), 1.96 (s; 3H, CH₃), 2.33–2.65 (m; 2H, CH₂), 3.87–4.17 (m; 2H, NCH₂), 7.00–7.63 (m; 5H, C₆H₅). – MS (300°C): *m/z* = 256 (80%, M⁺), 255 (91), 228 (26), 227 (22), 201 (30), 199 (18), 179 (10), 171 (12), 165 (13), 158 (17), 144 (10), 137 (29), 130 (36), 119 (7), 118 (12), 117 (20), 104 (11), 91 (24), 83 (83, C₄H₃O_{1/2}), 77 (100), 55 (12), 54 (11), 53 (15), 51 (35), 41 (15), 39 (16).

C₁₅H₁₆N₂O₂ (256.3) Ber. C 70.29 H 6.29 N 10.93 Gef. C 70.40 H 6.30 N 10.97

1,4,7,8,9,10-Hexahydro-3-methyl-4-oxo-1-phenyl-6H-azepino[1,2-a]pyrimidin-5-ium-2-olat (**7b**): 2-Anilino-4,5,6,7-tetrahydro-3H-azepin¹²) (**6b**) und **1a**¹¹) (20 min, 160°C) liefern 81% farblose Nadeln mit Zers.-P. 232–233°C (aus Toluol/Dimethylformamid). – IR (KBr): 3060, 3050, 3005, 2955, 2930, 2855 (CH), 1677, 1645 (C=O), 1592 (C=C), 767, 758, 711, 695 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.49–2.06 (m; 6H, 3CH₂), 1.96 (s; 3H, CH₃), 2.90–3.63 (m; 2H, CH₂), 4.33–4.56 (m; 2H, NCH₂), 7.06–7.29 (m; 2H, Aromaten-H), 7.36–7.59 (m; 3H, Aromaten-H). – MS (300°C): *m/z* = 270 (20%, M⁺), 269 (20), 242 (36), 241 (13), 213 (11), 130 (31), 118 (27), 117 (16), 104 (11), 96 (29), 91 (20), 83 (86), 78 (17), 77 (100), 69 (15), 63 (15), 55 (31), 51 (27).

C₁₆H₁₈N₂O₂ (270.3) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36 Gef. C 71.22 H 6.73 N 10.45

Additionen von **3** und **7a** an 1,2,4-Triazolin-3,5-dione **4**

Allgemeine Arbeitsweise: Eine Suspension aus 1.26 mmol **3** und 1.27 mmol 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion¹⁶) (**4a**) in 10 ml Essigester oder Acetonitril (bei **3f–h**) rührt man bis zur vollständigen Lösung von **3** bei Raumtemp. (ca. 5–10 min, bei der **5k**-Bildung 4 h), engt nach 0.5–4 h i. Vak. ein und saugt nach Anreiben des Eindampfückstands mit Methanol

die Kristalle ab. Bei Einsatz von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion¹⁶⁾ (**4b**) wird zweckmäßig in 50 ml Essigester gearbeitet. Im Falle der Umsetzung von **7a, b** mit **4a** wird nach 1.5 h Raumtemp. kurz bis zum Sieden erhitzt, dann bis zur beginnenden Trübung mit Hexan versetzt und nach beendeter Kristallisation in der Kälte abgesaugt.

1,4-Dimethyl-8,11-diphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (**5a**): 94% farblose, feine Nadeln mit Zers.-P. 221–221.5°C (aus Aceton). — IR (KBr): 3015, 3005, 2938 (CH), 1786 w, 1729 (C=O), 1588 (C=C), 756, 693 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.16 (s; 3H, CH₃), 3.13 (s; 3H, NCH₃), 6.97 (s; 1H, 7-H), 7.17–7.57 (m; 10H, 2 C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.45 (q, ¹J_{CH} = 132.9 Hz; CH₃), 26.17 (q, ¹J_{CH} = 142.8 Hz; NCH₃), 69.97 (q, ²J_{CH} = 5.27 Hz; C-1), 81.97 (d, ¹J_{CH} = 172.9 Hz; C-7), 123.83 (m; 4 C, o-C), 128.25 (m; 2 C, p-C), 129.96 (m; 4 C, m-C), 136.24 (m; 2 C, s-C), 154.76, 154.86 (q, dq; 3-C=O, 5-C=O), 162.43 (qd, ³J_{CH} = 4.70, 1.20 Hz; 9-C=O, 10-C=O). — MS (240°C): m/z = 391 (13%, M⁺), 279 (12), 278 (56, M⁺ – **4a**), 272 (49, M⁺ – C₇H₅NO), 251 (17), 250 (82), 187 (15), 159 (12), 146 (16), 119 (21, C₇H₅NO⁺), 118 (23), 91 (17), 83 (40), 77 (100), 51 (21), 42 (18).

C₂₀H₁₇N₅O₄ (391.4) Ber. C 61.38 H 4.38 N 17.89 Gef. C 61.12 H 4.30 N 18.02

1-Benzyl-4-methyl-8,11-diphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (**5b**): 5-Benzyl-3,6-dihydro-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat¹⁰⁾ (**3b**) und **4a** ergeben 98% farblose Prismen mit Zers.-P. 207–208°C (aus Aceton). — IR (KBr): 3080, 3050, 3020, 3005, 2940 (CH), 1786 w, 1730 (C=O), 1587 (C=C), 754, 695 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.13 (s; 3H, NCH₃), 4.06 (s; 2H, CH₂), 6.93 (s; 1H, 7-H), 7.00–7.83 (m; 10H, 2 C₆H₅). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 26.25 (1 C, NCH₃), 31.24 (1 C, CH₂), 72.41 (1 C, C-1), 82.57 (1 C, C-7), 123.79 (4 C, o-C), 126.75 (1 C, p-C), 127.80 (2 C, m-C), 128.25 (2 C, p-C), 129.96 (4 C, m-C), 131.20 (2 C, o-C), 134.39 (1 C, s-C), 136.16 (2 C, s-C), 155.30, 155.62 (2 C, 3-C=O, 5-C=O), 162.03 (2 C, 9-C=O, 10-C=O). — MS (300°C): m/z = 467 (34%, M⁺), 354 (26, M⁺ – **4a**), 353 (100), 347 (12), 326 (37), 254 (12), 200 (28), 146 (10), 119 (5), 104 (45), 91 (52), 77 (47), 65 (10).

C₂₆H₂₁N₅O₄ (467.5) Ber. C 66.80 H 4.53 N 14.98 Gef. C 66.51 H 4.44 N 15.03

4-Methyl-1,8,11-triphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (**5c**): 95% farblose Nadeln mit Zers.-P. 226–227°C (aus Aceton). — IR (KBr): 3090, 3055, 3018, 2940 (CH), 1794 w, 1730, 1710 sh (C=O), 1585 (C=C), 758, 751, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.11 (s; 3H, NCH₃), 7.04 (s; 1H, 7-H), 7.17–8.10 (m; 15H, 3 C₆H₅). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 26.27 (1 C, NCH₃), 73.60 (1 C, C-1), 82.66 (1 C, C-7), 123.84 (4 C, o-C), 127.64 (2 C, m-C), 127.76 (1 C, p-C), 128.29 (2 C, p-C), 129.30 (1 C, s-C), 129.64 (2 C, o-C), 129.96 (4 C, m-C), 136.37 (2 C, s-C), 155.24, 155.80 (2 C, 3-C=O, 5-C=O), 161.34 (2 C, 9-C=O, 10-C=O). — MS (300°C): m/z = 453 (5%, M⁺), 341 (11), 340 (38, M⁺ – **4a**), 312 (31), 311 (12), 180 (31), 146 (9), 119 (9), 104 (58), 103 (18), 91 (12), 90 (14), 89 (47), 77 (100), 76 (11), 65 (11), 63 (19), 58 (15), 57 (17), 55 (12), 51 (32).

C₂₅H₁₉N₅O₄ (453.5) Ber. C 66.22 H 4.22 N 15.45 Gef. C 66.17 H 4.23 N 15.63

1,4,7-Trimethyl-8,11-diphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (**5d**): 76% farblose Prismen mit Zers.-P. 200–201°C (aus Aceton). — IR (KBr): 3050, 3025, 2965, 2940 (CH), 1780 w, 1738, 1716, 1704 (C=O), 1582 (C=C), 761, 755, 715, 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.66 (s; 3H, CH₃), 2.16 (s; 3H, CH₃), 3.16 (s; 3H, NCH₃), 6.90–7.67 (m; 10H, 2 C₆H₅). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 11.48 (1 C, CH₃), 20.67 (1 C, CH₃), 25.96 (1 C, NCH₃), 68.32 (1 C, C-1), 87.75 (1 C, C-7), 129.08 (4 C, o-C), 129.75 (2 C, p-C), 130.00 (4 C, m-C), 134.49 (2 C, s-C), 153.28, 153.59 (2 C, 3-C=O,

5-C=O), 164.56 (2 C, 9-C=O, 10-C=O). — MS (280°C): m/z = 405 (4%, M⁺), 292 (38, M⁺ - 4a), 265 (12), 264 (54), 119 (9), 118 (100), 83 (12), 77 (90), 50 (16), 43 (11).

C₂₁H₁₉N₅O₄ (405.4) Ber. C 62.21 H 4.72 N 17.28 Gef. C 62.02 H 4.66 N 16.99

1-Benzyl-4,7-dimethyl-8,11-diphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (5e): Aus 5-Benzyl-3,6-dihydro-2-methyl-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat¹⁰ (3e) und 4a erhält man 96% farblose Kristalle mit Zers.-P. 213–213.5°C. — IR (KBr): 3055, 3020, 2950, 2930 (CH), 1772 w, 1732, 1716, 1703 sh (C=O), 1599, 1590, 1584 (C=C), 755, 728, 714, 699 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63 (s; 3H, CH₃), 3.17 (s; 3H, NCH₃), 4.10 (s; 2H, CH₂), 6.87–7.83 (m; 10H, 2C₆H₅). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 20.65 (1 C, CH₃), 26.13 (1 C, NCH₃), 31.49 (1 C, CH₂), 70.75 (1 C, C-1), 88.19 (1 C, C-7), 126.51, 127.72, 128.22, 128.69, 129.22, 129.80, 130.07, 130.82, 131.08, 134.50, 134.87 (18 C, Aromaten-C), 154.21, 154.24 (2 C, 3-C=O, 5-C=O), 164.14 (2 C, 9-C=O, 10-C=O). — MS (280°C): m/z = 481 (9%, M⁺), 368 (5, M⁺ - 4a), 366 (15), 340 (13), 271 (11), 237 (10), 236 (13), 235 (21), 214 (16), 145 (26), 131 (15), 119 (10), 118 (59), 117 (28), 115 (15), 104 (10), 103 (12), 92 (10), 91 (82), 89 (10), 86 (13), 84 (25), 78 (10), 77 (100), 65 (16), 57 (32), 51 (22), 49 (38), 47 (12), 43 (72).

C₂₇H₂₃N₅O₄ (481.5) Ber. C 67.35 H 4.81 N 14.55 Gef. C 67.38 H 4.88 N 14.51

4,7-Dimethyl-1,8,11-triphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (5f): 3,6-Dihydro-2-methyl-1,3,5-triphenyl-1-pyrimidinium-4-olat¹⁰ (3f) und 4a liefern 85% blaßgelbe Prismen mit Zers.-P. 182–183°C (aus Aceton/Petrolther). — IR (KBr): 3060, 3030, 2940 (CH), 1788 w, 1732, 1722, 1695 sh (C=O), 1589 (C=C), 760, 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (s; 3H, CH₃), 3.17 (s; 3H, NCH₃), 6.92–7.67 (m; 13H, Aromaten-H), 7.95–8.20 (m; 2H, Aromaten-H). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 20.88 (1 C, CH₃), 26.12 (1 C, NCH₃), 71.52 (1 C, C-1), 88.20 (1 C, C-7), 127.50, 128.22, 128.46, 129.04, 129.23, 129.37, 129.66, 129.79, 130.05, 134.76 (18 C, Aromaten-C), 154.42, 154.45 (2 C, 3-C=O, 5-C=O), 163.50 (2 C, 9-C=O, 10-C=O). — MS: (300°C): m/z = 467 (1%, M⁺), 354 (12, M⁺ - 4a), 325 (12), 118 (38), 92 (49), 91 (100), 89 (14), 77 (40), 65 (24), 63 (16), 51 (19), 43 (14), 39 (20).

C₂₆H₂₁N₅O₄ (467.5) Ber. C 66.80 H 4.53 N 14.98 Gef. C 66.74 H 4.57 N 15.06

1,4-Dimethyl-7,8,11-triphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (5g): 68% gelbstichige Prismen mit Zers.-P. 165–167°C (aus Toluol/Ligroin). — IR (KBr): 3055, 3030, 2946 (CH), 1783 w, 1735, 1722, 1705 sh (C=O), 1589 (C=C), 754, 720, 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.21 (s; 3H, CH₃), 3.11 (s; 3H, NCH₃), 6.74–7.34 (m; 15H, 3C₆H₅). — MS (300°C): m/z = 467 (4%, M⁺), 354 (8, M⁺ - 4a), 353 (25), 317 (13), 316 (44), 181 (22), 180 (100), 119 (17), 115 (17), 83 (10), 78 (98), 57 (23), 56 (23).

C₂₆H₂₁N₅O₄ (467.5) Ber. C 66.80 H 4.53 N 14.98 Gef. C 66.66 H 4.67 N 14.95

4-Methyl-1,7,8,11-tetraphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (5h): Aus 3,6-Dihydro-1,2,3,5-tetraphenyl-1-pyrimidinium-4-olat¹⁰ (3h) und 4a erhält man 65% blaßgelbe Prismen mit Zers.-P. 171–172°C (aus Aceton). — IR (KBr): 3055, 3030, 2940 (CH), 1788 w, 1742, 1720 (C=O), 1593, 1575 (C=C), 765, 757, 746, 738, 701, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.03 (s; 3H, NCH₃), 6.30–6.56 (m; 2H, Aromaten-H), 6.87–7.60 (m; 16H, Aromaten-H), 7.60–7.87 (m; 2H, Aromaten-H). — MS (300°C): m/z = 416 (6%, M⁺ - 4a), 411 (17), 410 (36), 325 (12), 297 (15), 296 (14), 250 (18), 222 (21), 182 (20), 181 (85), 120 (25), 119 (100), 105 (45), 104 (26), 103 (83), 91 (45), 89 (21), 77 (90), 76 (20), 64 (11), 63 (11), 51 (45), 39 (10).

C₃₁H₂₃N₅O₄ (529.6) Ber. C 70.31 H 4.38 N 13.23 Gef. C 70.09 H 4.47 N 13.05

1-Methyl-4,8,11-triphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (5i): 92% farblose Prismen mit Schmp. 204–204.5°C (aus Aceton). — IR (KBr): 3055, 3005, 2940 (CH), 1787 w, 1720 (C=O), 1589 (C=C), 762, 755, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.21 (s; 3H, CH₃), 7.05 (s; 1H, 7-H), 7.22–7.65 (m; 15H, 3C₆H₅). — MS (280°C): *m/z* = 453 (12%, M⁺), 334 (11, M⁺ – C₇H₅NO), 333 (53), 279 (18), 278 (100, M⁺ – 4b), 251 (17), 250 (99), 187 (26), 119 (40, C₇H₅NO⁺), 104 (33), 91 (18), 83 (26), 77 (46), 51 (9).

C₂₅H₁₉N₅O₄ (453.5) Ber. C 66.22 H 4.22 N 15.45 Gef. C 66.16 H 4.19 N 15.41

1-Benzyl-4,8,11-triphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (5j): 81% farblose Kristalle mit Zers.-P. 234–234.5°C (aus Aceton). — IR (KBr): 3055, 3025, 3015, 2975, 2945 (CH), 1790 w, 1727, 1705 sh (C=O), 1588 (C=C), 756, 693 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.10 (s; 2H, CH₂), 7.01 (s; 1H, 7-H), 7.10–7.53 (m; 18H, Aromaten-H), 7.60–7.87 (m; 2H, Aromaten-H). — MS (300°C): *m/z* = 529 (19%, M⁺), 355 (26), 354 (100, M⁺ – 4b), 327 (11), 326 (36), 263 (20), 262 (10), 249 (15), 119 (28, C₇H₅NO⁺), 93 (15), 91 (60), 77 (39), 43 (22).

C₃₁H₂₃N₅O₄ (529.6) Ber. C 70.31 H 4.38 N 13.23 Gef. C 70.09 H 4.35 N 13.29

1,4,8,11-Tetraphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (5k): 96% farblose Prismen mit Zers.-P. 230–231°C (aus Aceton). — IR (KBr): 3055, 3010 (CH), 1795 w, 1738, 1703 (C=O), 1584 (C=C), 762, 753, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.15 (s; 1H, 7-H), 7.24–7.70 (m; 18H, Aromaten-H), 7.92–8.25 (m; 2H, Aromaten-H). — MS (300°C): *m/z* = 515 (4%, M⁺), 396 (5, M⁺ – C₇H₅NO), 341 (27), 340 (100, M⁺ – 4b), 313 (16), 312 (63), 311 (24), 249 (15), 248 (15), 220 (10), 193 (14), 181 (10), 180 (43), 145 (15), 119 (61, C₇H₅NO⁺), 117 (17), 104 (47), 91 (27), 89 (47), 77 (77), 64 (11), 51 (18), 43 (24).

C₃₀H₂₁N₅O₄ (515.5) Ber. C 69.89 H 4.11 N 13.59 Gef. C 69.70 H 4.04 N 13.52

1,7-Dimethyl-4,8,11-triphenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undecan-3,5,9,10-tetron (5l): 88% farblose Prismen mit Zers.-P. 211.5–212°C (aus Aceton/Dichlormethan). — IR (KBr): 3055, 3040, 2995, 2955, 2940 (CH), 1784 w, 1725, 1700 (C=O), 1583 (C=C), 785, 760, 732, 711, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.72 (s; 3H, CH₃), 2.21 (s; 3H, CH₃), 7.00–7.60 (m; 15H, 3C₆H₅). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 11.59 (1C, CH₃), 20.79 (1C, CH₃), 68.56 (1C, C-1), 88.12 (1C, C-7), 125.81, 129.10, 129.40, 129.86, 130.10, 130.53, 134.54 (18C, Aromaten-C), 151.92, 152.16 (2C, 3-C=O, 5-C=O), 164.56 (2C, 9-C=O, 10-C=O). — MS (300°C): *m/z* = 467 (14%, M⁺), 348 (5, M⁺ – C₇H₅NO), 293 (22), 292 (95, M⁺ – 4b), 265 (18), 264 (83), 119 (100, C₇H₅NO⁺), 91 (10), 83 (11), 77 (56).

C₂₆H₂₁N₅O₄ (467.5) Ber. C 66.80 H 4.53 N 14.98 Gef. C 66.62 H 4.50 N 15.12

1,11-Dimethyl-15-phenyl-3,9,11,13,15-pentaazatetracyclo[6.5.2.0^{3,8}.0^{9,13}]pentadecan-2,10,12,14-tetron (8a): 86% farblose Prismen mit Schmp. 150.5–152°C (aus Essigester/Hexan). — IR (KBr): 3050, 3020, 3000, 2950, 2905, 2875, 2850 (CH), 1783 w, 1720, 1705 sh (C=O), 1585 (C=C), 768, 701 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.58–1.92 (m; 6H, 3CH₂), 2.06 (s; 3H, CH₃), 3.12 (s; 3H, NCH₃), 3.48–3.75 (m; 2H, NCH₂), 6.78–7.15 (m; 2H, Aromaten-H), 7.29–7.48 (m; 3H, Aromaten-H).

C₁₈H₁₉N₅O₄ (369.4) Ber. C 58.53 H 5.18 N 18.96 Gef. C 58.48 H 5.09 N 19.04

1,12-Dimethyl-16-phenyl-3,10,12,14,16-pentaazatetracyclo[7.5.2.0^{3,9}.0^{10,14}]hexadecan-2,11,13,15-tetron (8b): 87% farblose Prismen mit Schmp. 162.5–164°C (aus Essigester/Hexan). — IR (KBr): 3060, 3040, 3005, 2950, 2920, 2900, 2850 (CH), 1778 w, 1720, 1693 (C=O), 1589 (C=C), 766, 760, 742, 727, 699 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃,

90 MHz): $\delta = 1.23-2.12$ (m; 8H, 4CH₂), 2.09 (s; 3H, CH₃), 2.53–3.40 (m; 1H, NCH), 3.12 (s; 3H, NCH₃), 4.18–4.50 (m; 1H, NCH), 6.73–7.12 (m; 2H, Aromaten-H), 7.29–7.48 (m; 3H, Aromaten-H).

C₁₉H₂₁N₅O₄ (383.4) Ber. C 59.52 H 5.52 N 18.27 Gef. C 59.35 H 5.52 N 18.51

3,6-Dihydro-2-methyl-5-(4-methyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-yl)-6-oxo-1,3-diphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**9a**): Aus **3i** und **4a** erhält man 87% farblose Prismen mit Zers.-P. 229–230°C (aus Acetonitril). — IR (KBr): 3550, 3485 (NH), 3060, 2950 (CH), 1763 w, 1700, 1645 (C=O), 1592 (C=C), 765, 729, 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 1.95$ (s; 3H, CH₃), 2.90 (s; 3H, NCH₃), 7.58 (s; 10H, 2C₆H₅), 10.45 (s; 1H, NH, mit D₂O austauschbar). — ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 22.83$ (1C, CH₃), 24.69 (1C, NCH₃), 96.01 (1C, C-5), 128.16, 129.63, 136.62 (12C, Aromaten-C), 154.27, 154.39, 157.91 (3C, 3C=O), 162.92 (1C, C-2). — MS (300°C): $m/z = 391$ (2%, M⁺), 363 (4), 272 (5), 219 (8), 119 (18), 118 (34), 117 (39), 104 (13), 96 (16), 93 (14), 91 (12), 77 (100), 69 (10), 51 (11).

C₂₀H₁₇N₅O₄ (391.4) Ber. C 61.38 H 4.38 N 17.89 Gef. C 61.49 H 4.82 N 16.68

5-(3,5-Dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-3,6-dihydro-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**9b**): **3j** und **4b** ergeben 97% farblose, feine Nadeln mit Zers.-P. 249–250°C (aus Methanol). — IR (KBr): 3430 (NH), 3050 (CH), 1765 w, 1703, 1655 (C=O), 1592 (C=C), 718, 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 6.84-7.67$ (m; 20H, 4C₆H₅), 10.80 (s, br., 1H, NH, mit D₂O austauschbar). — ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 97.04$ (1C, C-5), 126.12, 127.18, 127.66, 128.42, 128.78, 128.94, 129.87, 132.06, 136.26 (24C, Aromaten-C), 152.94, 153.05, 157.84 (3C, C=O), 161.64 (1C, C-2). — MS (300°C): $m/z = 515$ (2%, M⁺), 368 (6), 278 (12), 277 (41), 181 (11), 180 (65), 158 (34), 130 (54), 119 (100, C₇H₅NO⁺), 104 (12), 103 (45), 91 (68), 77 (78), 64 (43), 63 (15), 51 (21).

C₃₀H₂₁N₅O₄ (515.5) Ber. C 69.89 H 4.11 N 13.59 Gef. C 69.65 H 4.07 N 13.48

Überführung von **9b** in 3,6-Dihydro-5-(2-methyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)-6-oxo-1,2,3-triphenyl-1-pyrimidinium-4-olat (**10**): Eine gerührte Suspension aus 0.510 g (0.99 mmol) **9b** in 10 ml Acetonitril wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung mit etherischer Diazomethan-Lösung versetzt und nach ca. 15 min im Rotavapor eingengt. Den öligen Rückstand rührt man mit 5 ml Essigester, wobei innerhalb 1 h 0.418 g (80%) blaßgelbe Nadeln kristallisieren. Durch Lösen in 1.0 ml DMSO und Zusatz von 20 ml Toluol erhält man beigefarbene, feine Nadeln mit Zers.-P. 314–315°C. — IR (KBr): 3065, 2940, 2910 (CH), 1776 w, 1712, 1670 (C=O), 1596, 1534 (C=C), 719, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 3.21$ (s; 3H, NCH₃), 6.81–7.60 (m; 20H, 4C₆H₅). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 31.72$ (q, ¹J_{CH} = 140.9 Hz; 1C, NCH₃), 95.02 (s; 1C, C-5), 152.44 (m; 1C, 3'-C=O), 152.76 (s; 1C, 5'-C=O), 158.76 (s; 2C, 4-C=O, 6-C=O), 162.17 (m; 1C, C-2). — MS (300°C): $m/z = 529$ (2%, M⁺), 382 (4), 381 (11), 180 (97), 119 (8, C₇H₅NO⁺), 84 (21), 77 (100), 66 (47), 51 (10).

C₃₁H₂₃N₅O₄ (529.6) Ber. C 70.31 H 4.38 N 13.23 Gef. C 70.05 H 4.45 N 13.15

¹) W. Friedrichsen, Th. Kappe und A. Böttcher, *Heterocycles* **19**, 1083 (1982), und dort zitierte Literatur.

²) K. T. Potts und M. Šorm, *J. Org. Chem.* **36**, 8 (1971).

³) Th. Kappe und W. Lube, *Angew. Chem.* **83**, 967 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 925 (1971).

⁴) K. T. Potts und M. Šorm, *J. Org. Chem.* **37**, 1422 (1972).

⁵) R. A. Coburn und R. A. Glennon, *J. Heterocycl. Chem.* **10**, 487 (1973).

⁶) R. A. Glennon, J. J. Gaines und M. E. Rogers, *J. Med. Chem.* **24**, 766 (1981).

- ⁷⁾ H. Gotthardt und J. Blum, Chem. Ber. **118**, 2079 (1985).
⁸⁾ H. Gotthardt und K.-H. Schenk, Tetrahedron Lett. **24**, 4669 (1983).
⁹⁾ A. Stock und H. Stoltzenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 498 (1917).
¹⁰⁾ Th. Kappe und W. Lube, Monatsh. Chem. **102**, 781 (1971).
¹¹⁾ Th. Kappe, Monatsh. Chem. **98**, 874 (1967).
¹²⁾ P. Oxley, D. A. Peak und W. F. Short, J. Chem. Soc. **1948**, 1618.
¹³⁾ A. J. Hill und M. V. Cox, J. Am. Chem. Soc. **48**, 3214 (1926).
¹⁴⁾ A. C. Hontz und E. C. Wagner, Org. Synth., Coll. Vol. **4**, 383 (1963).
¹⁵⁾ P. Oxley und W. F. Short, J. Chem. Soc. **1948**, 1514.
¹⁶⁾ Dissertation W. Hentschel, Univ. München 1973.

[17/85]